

## PATENT APPLICATION

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q77049

Kesahiro KOIKE, et al.

Appln. No.: 10/642,657

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 3050

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: August 19, 2003

For: METHOD OF PRODUCING A GLASS SUBSTRATE FOR A MASK BLANK, METHOD OF PRODUCING A MASK BLANK, METHOD OF PRODUCING A TRANSFER MASK, METHOD OF PRODUCING A SEMICONDUCTOR DEVICE, GLASS SUBSTRATE FOR A MASK BLANK, MASK BLANK, AND TRANSFER MASK

### SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan JP 2002 - 238576

Date: December 4, 2003

  
Alan J. Kasper  
Registration No. 25,426

Q77049  
GAVI 1752  
K. Koike et al

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    8 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 3 8 5 7 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [J P 2 0 0 2 - 2 3 8 5 7 6]

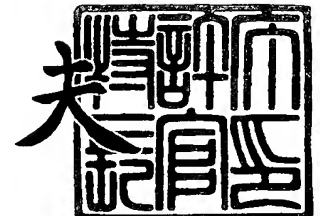
出      願      人                      H O Y A 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2 0 0 3 年    8 月    7 日

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 4 0 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 H0Y0791

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B24B 37/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 小池 今朝広

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 宮垣 淳二

【特許出願人】

    【識別番号】 000113263

    【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100091362

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

【選任した代理人】

    【識別番号】 100090136

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 油井 透

【選任した代理人】

    【識別番号】 100105256

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 清野 仁

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013675

    【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

電子デバイス用ガラス基板の製造方法及びマスクブランクスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、

前記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液は、pHが6～8であることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法。

【請求項 2】 電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、

前記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液に含まれるアルカリ金属の含有量が、0.1 ppm以下であることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法。

【請求項 3】 電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、

前記精密研磨は、基板に対する研磨体からの圧力を複数段階に分けて行い、精密研磨終了直前の基板に対する圧力を100 g/cm<sup>2</sup>以下とすることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法。

【請求項 4】 電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、

前記洗浄は、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄することを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法。

【請求項 5】 前記基板は、マスクブランク用ガラス基板であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の電子デバイス用ガラス基板の製造方法。

【請求項 6】 前記基板は、位相シフトマスクブランク用基板であることを特徴とする請求項 5 記載の電子デバイス用ガラス基板の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 に記載の電子デバイス用ガラス基板の製造方法で製造した電子デバイス用基板の主表面上に、露光光に対し光学的变化をもたらす薄膜を形成することを特徴とするマスクブランクスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板表面に微小な凸状の表面欠陥のない電子デバイス用ガラス基板（例えば、マスクブランク用ガラス基板など）、及び該基板を用いたマスクブランクスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年における超 L S I デバイスの高密度化、高精度化により、マスクブランク用ガラス基板などの電子デバイス用ガラス基板の平坦度や表面欠陥に対する要求は年々厳しくなる状況にある。ここで、従来のマスクブランク用ガラス基板の表面粗さを低減するための精密研磨方法としては、例えば、特開平 1-40267 号公報に記載されているものがある。この精密研磨方法は、酸化セリウムを主材とする研磨材を用いて研磨した後、コロイダルシリカを用いて仕上げ研磨するものである。この場合、上記公報によれば、一般的に市販されているコロイダルシリカは、安定性の点から pH が 9 ~ 10.5 の範囲にあるが、希釈して使う場合には pH 値が低下するので、NaOH、KOH 等の無機アルカリや、アミン等の有機アルカリを新たに添加し、pH を ~ 11 と高めて使用する方がアルカリのガラスをエッチングする効果も相乗的に発揮されるので好ましいとされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本願発明者は、上記コロイダルシリカを用いて pH を高めた状態で仕上げ研磨を行ったガラス基板の表面が、近年要求されている平坦度や表面欠陥に対する高

いレベルの条件を満たすものであるか否かを克明に調べた。その結果、上記方法で仕上げ研磨を行ったガラス基板表面には、高さが数 nm 程度、大きさは数十 nm $\sim$ 2000 nm の凸状の突起が形成されることがあることが判明した。これは、従来の目視検査では確認できない小さい高さの凸状の突起で、上記近年要請されるようになった高いレベルの表面欠陥フリーの要請を確認するために開発された欠陥検査装置によってはじめて確認することができたものである。

#### 【0004】

この凸状の突起上に薄膜を形成し、マスクブランク、マスクを作製した場合、凸状の突起の大きさが拡大化されるため、次世代の基板として要求される 0.3  $\mu$ m 欠陥フリーであったとしてもマスクブランク、マスクの欠陥検査を行った場合、問題となることがある。

#### 【0005】

また、この数 nm 程度の凸状の突起が形成されたガラス基板を使って位相シフトマスクブランク、位相シフトマスクを作製した場合、露光光の波長が短波長になるにしたがって、凸状の突起による位相角変化が大きくなり（凸状突起の高さが 5 nm の場合、露光波長が ArF（193 nm）の場合、位相角変化は 4.6 度、F2（157 nm）の場合、位相角変化は 5.7 度となり、無視できない問題となる。

#### 【0006】

本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたものであり、コロイダルシリカを用いた研磨砥粒による精密研磨を行っても、基板表面に微小な凸状の表面欠陥が発生しないか又は発生率の低い電子デバイス用ガラス基板、及びマスクブランクの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決するための手段として、第 1 の手段は、

電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、

前記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液は、pHが6～8であることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法である。

第2の手段は、

電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、前記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液に含まれるアルカリ金属の含有量が、0.1ppm以下であることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法である。

第3の手段は、

電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、

前記精密研磨は、基板に対する研磨体からの圧力を複数段階に分けて行い、精密研磨終了直前の基板に対する圧力を100g/cm<sup>2</sup>以下とすることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法である。

第4の手段は、

電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、

前記洗浄は、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄することを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法である。

第5の手段は、

第1ないし第4のいずれかの手段にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、マスクブランク用ガラス基板であることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法である。

第6の手段は、

第5の手段にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、前記基板は、位相シフトマスクブランク用基板であることを特徴とする電子デバイス用ガラス基板の製造方法である。



第7の手段は、

第1ないし第6のいずれかの手段にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法で製造した電子デバイス用基板の主表面上に、露光光に対し光学的変化をもたらす薄膜を形成することを特徴とするマスクブランクスの製造方法である。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法及びマスクブランクスの製造方法を詳細に説明する。

##### （実施の形態1）

実施の形態1にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄する際に、上記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液のpHを6～8にして用いる方法である。なお、以下の説明において、微小な凸状の表面欠陥（以下、単に突起欠陥ともいう）とは、主成分がSiとOとを含む凸状の突起をいい、その高さは数nm程度で、大きさは数十nm～2000nm程度のものをいう。

#### 【0009】

この実施の形態1にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、以下の解明事実に基づいてなされたものである。すなわち、本発明者はまず、従来のコロイダルシリカスラリーのpHが高い（アルカリ性）と何故凸状の突起が形成されるかを考えた。コロイダルシリカ（SiO<sub>2</sub>）とアルカリ溶液との条件から、凸状の突起が形成される要因を以下のように推測した。即ち、コロイダルシリカがアルカリ溶液と反応してゲル状物質を生成し、そのゲル状物質が基板に付着し、OH基を触媒とした縮結合が発生して、基板に強固に付着する凸状の突起になると想定し、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液としてそのpHが6～8のものを使用して実験した。その結果、凸状の突起の発生を抑えることができた（発生率が低減した）。なお、この場合、用いる研磨液のpHは、好ましくは7～7.6が、使いやすさや安定性の観点から望ましい。

#### 【0010】

本発明者の研究によれば、 $\text{SiO}_2$ は、アルカリ雰囲気では単一分散で安定的であるが、高pH領域（高いアルカリ性領域）では、研磨粒子の表層部で研磨剤表面の水酸基を介して脱水縮合反応が生じ、この反応の繰り返しにより、最終的には数百nm以上の凝集体が形成されると推察される。突起欠陥は、このような反応により生じた研磨剤粒子もしくはその一部が残渣物として基板上に付着（ゲル状残渣物として）し、又は、この残渣物によって基板が被覆されることで研磨レート差が生じ、この研磨レート差によって結果的に形成されるものと推察される。

#### 【0011】

##### （実施の形態2）

実施の形態2にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する際に、上記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液に含まれるアルカリ金属の含有量を0.1ppm以下にしたものである。この場合、コロイダルシリカ砥粒に含まれるアルカリ金属（Na、K）の含有量は、好ましくは0.08ppm以下、さらに好ましくは0.05ppm以下が望ましい。

#### 【0012】

通常、 $\text{SiO}_2$ 粒子は、粒子間同士である一定の電気的反発力が働き、互いに独立して存在するが、溶媒中の電解質濃度（金属イオン不純物）が高くなると、電気的反発力は低下し、また、アルカリ性の雰囲気ではpHが高いほど $\text{SiO}_2$ の溶解度が高くなることから、上記の脱水縮合反応は生じやすくなるものと推察される。これらのことから、pH的に中性域で、電解質（金属イオン）の少ない純度の高い研磨剤であれば、このような凝集反応の抑制が可能と推察され、現実にはこの種の研磨剤を使用した研磨加工においては、該当欠陥が全く認められない。

#### 【0013】

尚、中性域のコロイダルシリカは、蒸留精製が可能な有機珪素化合物を加水分解することで、中性域でしかもNaやK等のアルカリ金属の少ない高純度なコロ

イダルシリカを得ることが可能となる。コロイダルシリカが中性であったとしても、コロイダルシリカ砥粒に含まれるアルカリ金属（Na、K）の不純物がある程度以上であると、上述のゲル状物質が発生する可能性があるので、できるだけコロイダルシリカ砥粒に含まれるアルカリ金属（Na、K）は少ない方が好ましい。具体的には、上記の通りである。使用するコロイダルシリカの平均粒径は、得ようとする基板の表面粗さに応じて適宜選定する。また、コロイダルシリカに含まれる不純物（例えば、Fe、Al、Ca、Mg、Ti、Cu、Ni、Cr等）は、少ない方が好ましい。

#### 【0014】

##### （実施の形態3）

実施の形態3にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する際に、上記精密研磨を、基板に対する研磨体からの圧力を複数段階に分けて行い、精密研磨終了直前の基板に対する圧力を $100\text{ g/cm}^2$ 以下にしたものである。

ここで、研磨体は、電子デバイス用ガラス基板の主表面を精密研磨する場合は、例えば、研磨パッドを貼りつけた研磨定盤を指し、また端面を精密研磨する場合は、例えば、基板の端面形状とほぼ同じ形状をした知具に研磨パッドを貼りつけたものや、研磨ブラシを指す。

最終研磨終了直前（研磨体停止直前）の基板に対する圧力を $100\text{ g/cm}^2$ 以下とすることにより、微小な凸状の表面欠陥の発生率を低減することができる。好ましくは、 $50\text{ g/cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $25\text{ g/cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $0\text{ g/cm}^2$ とすることが望ましい。

使用するコロイダルシリカ砥粒は、中性でもアルカリ性でも構わない。

従来技術で用いられたアルカリ性のコロイダルシリカ砥粒であっても、研磨終了直前における研磨シーケンス（荷重）を低荷重化することで、突起欠陥を抑制することが可能である。

#### 【0015】

突起欠陥が形成されるメカニズムとしては、研磨中におけるコロイダルシリカが凝集体を形成し、被研磨物の表面に残留した場合、その残留物によってその部分のみの研磨が阻止され、結果として残渣が発生することになる。

このような現象による残渣の発生時間としては、実験によれば、約 2～5 秒程度であり、凝集体が 1 ヶ所に上記時間残留した場合に発生するものと推察される。それゆえ、研磨シーケンスを低荷重化することで、1 秒当たりの研磨量を低下させ、突起段差量を低下させれば、突起欠陥の発生を抑制できるものと推察される。

尚、最終研磨終了直前の基板に対する圧力を低荷重化することで、研磨体が研磨パッドである場合において、ガラス基板の縁部における研磨パッドの沈み込み（中心部に比べて圧力がかかること）による縁ダレがなく、平坦度が良好になるというメリットも有る。

上記圧力における研磨時間は、90 秒以上、好ましくは 120 秒以上、さらに好ましくは 180 秒以上が好ましい。生産性を考慮して 360 秒以下が好ましい。最終研磨終了直前の上記圧力の最終時間を一定時間より長くするというような考え方については、最終の研磨速度が低下するため、これまで高い研磨速度で加工していた場合の突起の残留高さ除去分の加工時間が必要となり、低荷重と共にある一定時間以上の加工時間が必要となる。

#### 【0016】

（実施の形態 4）

実施の形態 4 にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する際に、上記洗浄を、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄するようにしたことである。

#### 【0017】

尚、使用するコロイダルシリカ砥粒は、中性でもアルカリ性でも構わない。

通常、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液によりガラス基板を精密研磨した後の洗浄としては、アルカリ洗浄や硫酸、塩酸等の洗浄が行われる。しかし、コ

ロイダルシリカ砥粒には極微量の Fe、Al、Ca、Mg、Ti、Cu、Ni、Cr 等の不純物が含まれていることがあり、この不純物が精密研磨終了後にガラス基板表面に付着したことにより発生する微小な凸状の表面欠陥を従来の洗浄方法をそのまま適用したのでは効果的に防止することができない。本発明者の研究によれば、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄することにより、これらの不純物を効果的に溶解除去でき、これらの不純物が原因の微小な凸状の表面欠陥の発生を効果的に低減することができることがわかった。洗浄による表面粗さの悪化をなるべく防ぐために、フッ酸やケイフッ酸の濃度は、低い方が好ましい。

#### 【0018】

突起欠陥が形成されるメカニズムとしては、コロイダルシリカに含まれる上述の不純物が基板に固着し、不純物がマスクとして、不純物が溶解除去されるまで基板がエッチングされるので突起欠陥が形成されると考えられる。さらに、コロイダルシリカ砥粒がアルカリ性の場合においては、上述のゲル状残渣物が基板に固着し、洗浄液によるゲル状残渣物と基板のエッチング速度の差により、基板がエッチングされ突起欠陥が形成されると考えられる。したがって、突起欠陥の高さがエッチングの大きさに依存するものと考えられる。従って、上述の不純物に対して、洗浄によって溶解除去され、かつ、ガラス基板に対してあまりエッチングされない条件にすることにより、突起欠陥の高さを抑えることができる。以上のことから、ガラス基板に対して比較的エッチング作用が弱いケイフッ酸、ケイフッ酸＋フッ酸、又は、低濃度のフッ酸によって、突起欠陥の高さを低減することができる。フッ酸、ケイフッ酸の濃度としては、両者とも、0.001～0.5%が好ましい。

#### 【0019】

##### (実施の形態5)

実施の形態5にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、上記実施の形態1又は2の発明にさらに以下の a, b, c のいずれか1の構成を付加することによって、基板表面に微小な凸状の表面欠陥が発生しない電子デバイス用ガラス基板を得ることを可能にしたものである。

(構成 a) 前記精密研磨は、基板に対する研磨体からの圧力を複数段階に分けて行い、精密研磨終了直前(研磨体の停止直前)の基板に対する圧力を  $100\text{ g/cm}^2$  以下とする。

(構成 b) 前記洗浄は、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄する。

(構成 c) 前記精密研磨は、基板に対する研磨体からの圧力を複数段階に分けて行い、精密研磨終了直前(研磨体の停止直前)の基板に対する圧力を  $100\text{ g/cm}^2$  以下とし、前記洗浄は、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄する。

#### 【0020】

上述の構成を採用することにより、微小な凸状の表面欠陥の発生が押さえられるとともに、研磨体が研磨パッドである場合において、ガラス基板の縁部における研磨パッドの沈み込み(中心部に比べて圧力がかかること)による縁ダレがなく、平坦度が良好になるという効果が得られる。

#### 【0021】

尚、以上の実施の形態においては、ガラス基板の材料は特に限定されない。ガラス基板の材料としては、例えば、合成石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス、ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが挙げられる。

#### 【0022】

(実施の形態 6)

実施の形態 6 にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、実施の形態 1 ないし 5 のいずれかにかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、電子デバイス用ガラス基板がマスクブランク用ガラス基板であるものである。この場合、マスクブランクとしては、フォトマスクブランク、位相シフトマスクブランクなどが挙げられ、用途としては L S I (半導体集積回路) 用マスクブランク、L C D (液晶表示板) 用マスクブランクなどが挙げられる。

#### 【0023】

(実施の形態 7)

実施の形態 7 にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、実施の形態 6

にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、電子デバイス用ガラス基板が位相シフトマスクブランク用ガラス基板であるものである。上述の通り、本実施の形態にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法は、微小な凸状の表面欠陥により発生する位相差変化を抑えることができるため、位相シフトマスクブランク用ガラス基板に特に効果がある。

#### 【0024】

##### (実施の形態8)

実施の形態8は、実施の形態1ないし7にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法によって製造した電子デバイス用ガラス基板の主表面上に、露光光に対し光学的变化をもたらす薄膜を形成することを特徴とするマスクブランクの製造方法である。ここで、露光光に対し光学的变化をもたらす薄膜とは、位相シフト膜（多層の場合を含む）又は遮光膜（多層の場合を含む）、あるいは位相シフト膜と遮光膜とを積層した膜や、位相シフト機能と遮光機能を有するハーフトーン膜（多層の場合を含む）などを指す。従って、本発明でいうフォトマスクブランクは広義の意味で用い、遮光膜のみが形成されたフォトマスクブランクのほか、位相シフト膜やハーフトーン膜などが形成された位相シフトマスクブランクが含まれる。

#### 【0025】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。以下の例では、電子デバイス用ガラス基板として位相シフトマスクブランク用ガラス基板（以下、単にガラス基板と称する）を例に説明する。

##### (実施例1)

この実施例は、上記実施の形態1にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法（研磨液を中性にしたもの）の具体例である。この実施例は、以下の工程からなる。

##### 1) 粗研磨工程

合成石英ガラス基板（152.4mm×152.4mm）の端面を面取加工、及び両面ラッピング装置によって研削加工を終えたガラス基板を、両面研磨装置に10枚セットし、以下の研磨条件で粗研磨工程を行った。10枚セットを10

回行い合計 100 枚のガラス基板の粗研磨工程を行った。尚、加工荷重、研磨時間は適宜調整して行った。

研磨液：酸化セリウム（平均粒径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ ）＋水

研磨パッド：硬質ポリシャ（ウレタンパッド）

粗研磨工程後、ガラス基板に付着した研磨砥粒を除去するため、ガラス基板を洗浄槽に浸漬（超音波印加）し、洗浄を行った。

#### 【0026】

##### 2) 精密研磨工程

両面研磨装置に 10 枚セットし、以下の研磨条件で精密研磨工程を行った。10 枚セットを 10 回行い合計 100 枚のガラス基板の精密研磨工程を行った。尚、加工荷重、研磨時間は適宜調整して行った。

研磨液：酸化セリウム（平均粒径  $1 \mu\text{m}$ ）＋水

研磨パッド：軟質ポリシャ（スウェードタイプ）

精密研磨工程後、ガラス基板に付着した研磨砥粒を除去するため、ガラス基板を洗浄槽に浸漬（超音波印加）し、洗浄を行った。

#### 【0027】

##### 3) 超精密研磨工程

両面研磨装置に 10 枚セットし、以下の研磨条件で超精密研磨工程を行った。10 枚セットを 10 回行い合計 100 枚のガラス基板の超精密研磨工程を行った。尚、加工荷重、研磨時間は適宜調整して行った。但し、超精密研磨工程終了直前（研磨定盤の回転停止直前）のガラス基板に対する加工圧力を  $144 \text{ g/cm}^2$ 、この加工圧力のもとでの研磨時間を 90 秒とした。

研磨液：中性（ $\text{pH } 7 \sim 7.6$ ）コロイダルシリカ（平均粒径  $30 \sim 200 \text{ nm}$ ）＋水

研磨パッド：超軟質ポリシャ（スウェードタイプ）

超精密研磨工程後、ガラス基板に付着した研磨砥粒を除去するため、ガラス基板を、アルカリ水溶液を含む洗浄液が入った洗浄槽に浸漬（超音波印加）し、洗浄を行った。

#### 【0028】



この得られたガラス基板の主表面をレーザー干渉コンフォーカル光学系による欠陥検査装置を用いて高さ数 nm 程度（約 2 nm～7 nm）の微小な凸状の表面欠陥を調べたところ、このような表面欠陥は全く確認できず、微小な凸状の表面欠陥の発生率は 0 %（100 枚中 0 枚）であった。このように、コロイダルシリカ砥粒を中性にすることにより、ゲル状物質の生成をおさえることができ、微小な凸状の表面欠陥の発生率を 0 % にすることが可能になる。なお、研磨後の pH が 6～8 の中性域でも上述と同様の効果が得られた。

#### 【0029】

（実施例 2-1、2-2、2-3）

この実施例は、上記実施の形態 3 にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法（研磨圧力＝加工荷重と研磨時間）の具体例である。すなわち、上述の実施例 1 において、超精密研磨工程で使用するコロイダルシリカを用いた研磨液として、pH が 10.2 のもの（アルカリ性のコロイダルシリカ）を使用し、超精密研磨工程終了直前（研磨定盤の回転停止直前）のガラス基板に対する加工圧力を  $20 \text{ g/cm}^2$ 、この加工圧力のもとでの研磨時間を 90 秒（実施例 2-1）、加工圧力を  $20 \text{ g/cm}^2$ 、研磨時間を 120 秒（実施例 2-2）、加工荷重を  $20 \text{ g/cm}^2$ 、研磨時間を 180 秒（実施例 2-3）、加工圧力を  $43 \text{ g/cm}^2$ 、この加工圧力のもとでの研磨時間を 90 秒（実施例 2-4）、加工圧力を  $43 \text{ g/cm}^2$ 、研磨時間を 120 秒（実施例 2-5）、加工圧力を  $43 \text{ g/cm}^2$ 、研磨時間を 180 秒（実施例 2-6）、加工圧力を  $87 \text{ g/cm}^2$ 、研磨時間を 90 秒（実施例 2-7）、加工圧力を  $87 \text{ g/cm}^2$ 、研磨時間を 120 秒（実施例 2-8）、加工圧力を  $87 \text{ g/cm}^2$ 、研磨時間を 180 秒（実施例 2-9）

とした以外は実施例 1 と同様に電子デバイス用ガラス基板を作製した例である。

#### 【0030】

この得られたガラス基板の主表面をレーザー干渉コンフォーカル光学系による欠陥検査装置を用いて高さ数 nm 程度（約 2 nm～7 nm）の微小な凸状の表面欠陥を調べたところ、表面欠陥が全く確認できなかった 0 欠陥発生率は、実施例 2-1 で 5 %、実施例 2-2 で 3 %、実施例 2-3 で 1 %、実施例 2-4 で 7 %

、実施例 2-5 で 3 %、実施例 2-6 で 2 %、実施例 2-7 で 10 %、実施例 2-8 で 6 %、実施例 2-9 で 3 % であった。このように、超精密研磨工程終了直前の研磨シーケンス（圧力）を  $100\text{ g/cm}^2$  以下とすることにより、研磨量を低下させることで、コロイダルシリカ凝集体による突起段差量を低下させることができたことにより、微小な凸状の表面欠陥の発生率を 0 % 若しくは、後述の比較例と比べて抑えることができた。尚、コロイダルシリカ砥粒を用いた精密研磨終了直前の圧力を  $100\text{ g/cm}^2$  以下で且つこの圧力の研磨時間を 120 秒以上とすることにより、微小な凸状の表面欠陥の発生率を 0 % とすることができる。

#### 【0031】

（実施例 3-1、3-2）

この実施例は、上記実施の形態 4 に係る電子デバイス用ガラス基板の製造方法の具体例である。上述の実施例 1 において、超精密研磨工程で使用するコロイダルシリカを用いた研磨液の pH を 10.2 にしたもの（アルカリ性のコロイダルシリカ）を使用し、超精密研磨工程後、ガラス基板に付着した研磨砥粒を除去するため、ガラス基板を、ケイフッ酸（0.2 %）を含む洗浄液（実施例 3-1）、ケイフッ酸（0.2 %）+低濃度がフッ酸（0.05 %）を含む洗浄液（実施例 3-2）入った洗浄槽に浸漬（超音波印加）し、洗浄を行った以外は、実施例 1 と同様に電子デバイス用ガラス基板を作製した例である。

#### 【0032】

この得られたガラス基板の主表面をレーザー干渉コンフォーカル光学系による欠陥検査装置を用いて高さ数 nm 程度（約 2 nm ~ 7 nm）の微小な凸状の表面欠陥を調べたところ、表面欠陥が全く確認できなかった 0 欠陥発生率は実施例 3-1 で 16 %、実施例 3-2 で 10 % であった。このように、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液による精密研磨後の洗浄として、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄を使用することにより、ガラス基板に固着した不純物を溶解除去し、ガラス基板に対するエッチングを比較的弱くし、これにより、後述の比較例に比べて、微小な凸状の表面欠陥を押さえることができる。

#### 【0033】

## (実施例 4)

この実施例は、上記実施の形態 5 にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法の具体例である。上述の実施例 1 において、超精密研磨工程終了直前（研磨定盤の回転停止直前）のガラス基板に対する加工荷重を  $20 \text{ g/cm}^2$ 、この加工荷重のもとでの研磨時間を 90 秒とし、さらに、超精密研磨工程後、ガラス基板に付着した研磨砥粒を除去するため、ガラス基板を、ケイフッ酸を含む洗浄液が入った洗浄槽に浸漬（超音波印加）し、洗浄を行った以外は、実施例 1 と同様に電子デバイス用ガラス基板を作製した例である。

## 【0034】

この得られたガラス基板の主表面をレーザー干渉コンフォーカル光学系による欠陥検査装置を用いて高さ数 nm 程度（約 2 nm～7 nm）の微小な凸状の表面欠陥を調べたところ、表面欠陥の発生率は 0 %（100 枚中 0 枚）であった。実施例 1～3 の得られたガラス基板と比較して、ガラス基板の端部形状も縁だれが小さく良好で、平坦度も  $0.5 \mu\text{m}$  以下の基板の発生率も実施例 1～3 に比べて 20 % 向上し、良好であった。

## 【0035】

## (比較例 1、2)

この比較例は、上述の実施例 1 において、超精密研磨工程で使用するコロイダルシリカを用いた研磨液として、その pH が 10.2（比較例 1）、pH が 9（比較例 2）であるものを使用した以外は実施例 1 と同様に電子デバイス用基板を作製した例である。この得られたガラス基板の主表面をレーザー干渉コンフォーカル光学系による欠陥検査装置を用いて高さ数 nm 程度（約 2 nm～5 nm）の微小な凸状の表面欠陥を調べたところ、比較例 1 は、1 枚当たり平均 100 個程度の表面欠陥が確認され、微小な凸状の表面欠陥の発生率は 100 %（100 枚中 100 枚）（比較例 1）、比較例 2 は 1 枚当たり数個～数十個程度で、微小な凸状の表面欠陥の発生率は 22 %（100 枚中 22 枚）であった。

## (比較例 3)

上述の実施例 1 において、超精密研磨工程で使用するコロイダルシリカを、塩酸や硫酸などを添加し、pH が 3～4 の酸性域の研磨液を使用して電子デバイス

用ガラス基板の作成を試みたが、研磨剤の安定性が悪く、ガラス基板の主表面に凹凸が形成され、表面粗さが大きくなり、位相シフトマスクブランク用ガラス基板としては使用できるものではなかった。

#### 【0036】

尚、上述の実施例 2、3 及び比較例 1、2 で確認された微小な凸状の表面欠陥を E P M A (Electron Probe(X-ray) Micro Analyzer) で成分分析を行ったところ、主成分が S i、O を含むものであることが確認された。

#### 【0037】

また、上述の実施例 1～4 にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法によって製造した微小な凸状の表面欠陥のない電子デバイス用ガラス基板、並びに、上述の比較例 1 の製造方法によって製造した微小な凸状の表面欠陥のあるガラス基板の一主表面上に、モリブデンシリサイド窒化膜からなるハーフトーン膜をスパッタリング法により形成した位相シフトマスクブランクスを作製した。こうして作製した位相シフトマスクブランクスの欠陥検査を行ったところ、実施例 1～4 にかかる電子デバイス用ガラス基板の製造方法によって製造した電子デバイス用ガラス基板を用いた位相シフトマスクブランクスには凸状の表面欠陥が認められなかった。これに対し、微小な凸状の表面欠陥が確認された電子デバイス用ガラス基板(比較例 1) を使って作製した位相シフトマスクブランクスにおいては、ハーフトーン膜表面に凸状の表面欠陥が確認された。

#### 【0038】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液(スラリー)により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、前記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液は、pH が 6～8 であることを特徴とし、又は、前記コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液に含まれるアルカリ金属の含有量が、0.1 p p m 以下であることを特徴し、又は、前記精密研磨は、基板に対する研磨パッドを貼りつけた研磨定盤からの圧力を複数段階に分けて行い、精密研磨終了直前の基板に対する圧力を 100 g / c m<sup>2</sup> 以下と

することを特徴とし、又は、前記洗浄は、フッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄することを特徴とするものである。これにより、コロイダルシリカを用いた研磨砥粒による精密研磨を行っても、基板表面に微小な凸状の表面欠陥が発生しない電子デバイス用ガラス基板及びマスクブランクス製造方法を得ているものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コロイダルシリカを用いた研磨砥粒による精密研磨を行っても、基板表面に微小な凸状の表面欠陥が発生しない電子デバイス用ガラス基板及びマスクブランクス製造方法を得る。

【解決手段】 電子デバイス用ガラス基板の表面を、コロイダルシリカ砥粒を用いた研磨液（スラリー）により精密研磨した後、洗浄することにより電子デバイス用ガラス基板を製造する電子デバイス用ガラス基板の製造方法において、上記研磨液を pH が 6 ～ 8 とするか、又は、前記研磨液に含まれるアルカリ金属の含有量を 0.1 ppm 以下にするか、又は、前記精密研磨における基板に対する研磨体からの圧力を複数段階に分けて行って精密研磨終了直前の基板に対する圧力を  $100\text{ g/cm}^2$  以下とするか、又は、前記洗浄をフッ酸及び／又はケイフッ酸を含む洗浄液で洗浄するようにした。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-238576
受付番号	50201224036
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成14年 8月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月19日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 3 8 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 3 2 6 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

氏 名

ホーヤ株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

氏 名

H O Y A 株式会社